

551, 222

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/087979 A1

(51) 国際特許分類⁷: C22C 38/00, 38/32, 38/54, B23K 9/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004599

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-95742 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP). 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP). 三菱重工株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都港区港南 2 丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田淵 正明 (TABUCHI, Masaaki) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 岡田 浩一 (OKADA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 近藤 雅之 (KONDO, Masayuki) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 塚本 進

(TSUKAMOTO, Susumu) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 阿部 富士雄 (ABE, Fujio) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062 東京都港区南青山 6 丁目 1 1 番 1 号 スリーエフ南青山ビルディング 7 F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WELDED JOINT OF TEMPERED MARTENSITE BASED HEAT-RESISTANT STEEL

(54) 発明の名称: 焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手

(57) Abstract: A welded joint of a tempered martensite based heat-resistant steel, characterized in that the fine grain portion in the weld heat-affected zone of a heat-resistant steel having a tempered martensite structure exhibits a creep strength of 90 % or more of the creep strength of the base metal thereof. The welded joint is inhibited in the formation of the HAZ fine grain portion exhibiting a significantly reduced creep strength.

(57) 要約: 焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼の溶接熱影響部における細粒部のクリープ強度が、母材のクリープ強度の90%以上であり、クリープ強度が著しく低下するHAZ細粒部の形成を抑制するものとする。



WO 2004/087979 A1

明 細 書

焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手

技術分野

本願発明は、焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手に関するものである。さらに詳しくは、本願発明は、クリープ強度が著しく低下するH A Z 細粒部の形成が抑制された焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手に関するものである。

背景技術

焼戻マルテンサイト耐熱鋼は、A S M E T 9 1、P 9 2、P 1 2 2 に代表されるように、優れた高温クリープ強度を有し、火力発電プラントや原子力発電設備をはじめとする高温プラントの耐熱耐圧部材に使用されている。だが、多くの場合、高温プラントにおいて焼戻マルテンサイト耐熱鋼の耐圧部材や耐圧部品は溶接により作製され、溶接部は、母材と異なる組織を有するため、母材よりクリープ強度が低下する場合がしばしばある。したがって、溶接部のクリープ強度は、高温プラントの性能にとって重要なファクターとなっている。

高温プラントにおける耐熱耐圧部に使用する溶接方法には、T I G 溶接、被覆アーク溶接、サブマージアーク溶接等が挙げられるが、いずれの方法によっても、溶接部には、溶接時に加えられる熱により組織が変化する部分(熱影響部、H A Z)が生じる。焼戻マルテンサイト耐熱鋼のH A Z は、溶接時に瞬間的な温度上昇であっても、 A_{c1} 点以上の温度にさらされることにより組織が変化するため、母材(非熱影響部)と比べクリープ強度が低下するという問題がある。すなわち、母材と溶接部を含んだ溶接継手を試験片平行部としてクリープ試験を行うと、H A Z において破断する。

焼戻マルテンサイト耐熱鋼は A_{c1} 点以上の温度にさらされると、焼戻

マルテンサイト組織の母相であるフェライトがオーステナイトに変態する。この変態において新たに生じたオーステナイトの組織は、元の焼戻マルテンサイトの組織を壊すように形成する。つまり、 A_{c1} 点以上の温度で生じるオーステナイト粒は、焼戻マルテンサイトの母相であるフェライト粒による組織に依存せず、フェライト粒による組織を侵食するように生成し、粒成長する。 A_{c3} 点以上の温度になると、母相は全てオーステナイトとなり、元の焼戻マルテンサイトの組織は失われる。

したがって、 A_{c1} 点～ A_{c3} 点付近の温度ではオーステナイト粒が多数新たに生じるため、粒径が非常の細かい組織（HAZ細粒部）になる。 A_{c3} 点付近以上から融点にかけての温度ではオーステナイト粒は粗大化し、 A_{c1} 点～ A_{c3} 点付近の温度にさらされた部分の組織と比較すると、相対的に旧オーステナイト粒径が大きい組織（HAZ粗粒部）となる。

ところで、市販されているP92やP122等では、母材の旧オーステナイト粒径がHAZ粗粒部の旧オーステナイト粒径よりも大きくなっている。すなわち、1090℃以下の温度で焼きならしされているP92やP122等のHAZでは、母材より旧オーステナイト粒径が細かい。これまでにP92やP122等の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手についてクリープ強度を調査してきた結果、HAZ細粒部でクリープ強度が著しく低下することが分かっている。P92やP122等の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手では、クリープ試験において、HAZ細粒部で破断するTYPE-IV破壊が生じ、650℃ではクリープ破断時間は母材の20%程度まで低下する。

そこで、HAZ細粒部におけるクリープ強度の劣化抑制のために、母材中にTi、Zr、Hf系の炭窒化物を生成させることが提案されている（たとえば、特許文献1参照）。また、粒子径が0.002～0.1μmのMg含有酸化物粒子及びMg含有酸化物とこれを核として析出する炭窒化物とからなる粒子径が0.005～2μmの複合粒子の1種又は2種を合計で $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ 個/mm²含有させることが提

案されている（たとえば、特許文献2参照）。さらに、Ta酸化物によるHAZのクリープ強度の劣化抑制が提案されている（たとえば、特許文献3参照）。さらにまた、WとMoのバランスを最適なものとすることやWの添加とNb, Taによる炭窒化物によりHAZのクリープ強度の劣化を抑制することが提案されている（たとえば、特許文献4、5参照）。この他、CuとNiの添加によってHAZの固溶強化と延性向上を図り、HAZのクリープ強度の劣化抑制が提案されている（たとえば、特許文献6参照）。

しかしながら、P92やP122等の溶接継手のクリープ試験において、HAZ、特にHAZ細粒部で見られる破壊は、旧オーステナイト粒界を主とする粒界でボイドが形成され、これが連結していくことによる。このような破壊からすれば、旧オーステナイト粒径が小さいことは、ボイドの生成サイトを多くし、ボイドが連結しやすくなるため、HAZのクリープ強度劣化の重要な要因の一つと考えられる。

本願発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、クリープ強度が著しく低下するHAZ細粒部の形成が抑制された焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手を提供することを解決すべき課題としている。

- 特許文献1： 特開平8-85848号公報
- 特許文献2： 特開2001-192776号公報
- 特許文献3： 特開平6-65689号公報
- 特許文献4： 特開平11-106860号公報
- 特許文献5： 特開平9-71845号公報
- 特許文献6： 特開平5-43986号公報

発明の開示

本願発明は、上記の課題を解決するものとして、焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼の溶接熱影響部における細粒部のクリープ強度が、母材のクリープ強度の90%以上であることを特徴とする焼戻マルテ

ンサイト系耐熱鋼の溶接継手（請求項1）を提供する。

本願発明は、好ましい態様として、焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼が、重量％で、B：0.003～0.03％を含有すること（請求項2）、焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼が、重量％で、C：0.03～0.15％、Si：0.01～0.9％、Mn：0.01～1.5％、Cr：8.0～13.0％、Al：0.0005～0.02％、Mo+W/2：0.1～2.0％、V：0.05～0.5％、N：0.06％以下、Nb：0.01～0.2％、(Ta+Ti+Hf+Zr)：0.01～0.2％の内のいずれか1種又は2種以上を含有し、残部がFe及び不可避免的不純物であること（請求項3）、焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼が、さらに、重量％で、Co：0.1～5.0％、Ni：0.5％以下、Cu：1.7％以下の内のいずれか1種又は2種以上を含有すること（請求項4）、そして、焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼が、さらにまた、重量％で、P：0.03％以下、S：0.01％以下、O：0.02％以下、Mg：0.01％以下、Ca：0.01％以下、Y及び希土類元素：合計で0.01％以下の内のいずれか1種又は2種以上を含有すること（請求項5）を提供する。

なお、本出願において言及するクリープ強度とは、クリープ破断強度を含むものである。

図面の簡単な説明

図1は、溶接継手における溶接熱影響部とその細粒部について概略的に示した図である。

図2は、P2材とP2材の溶接継手の650℃でのクリープ試験における応力と破断時間の関係を示した相関図である。

発明を実施するための最良の形態

焼戻マルテンサイト系耐熱鋼を溶接時のように加熱した際に母相のフェライトがオーステナイトに変態する現象において、オーステナイト

粒の形成を母相のフェライト粒の形状や結晶方位等に依存させることができれば、加熱時に生じるオーステナイト組織は、溶接前の焼戻マルテンサイト組織と同様若しくは類似した組織となるはずである。また、加熱終了後、冷却される際に、 A_{c1} 点以上の加熱により形成されたオーステナイトは、冷却過程でマルテンサイト変態して組織は溶接前の焼戻マルテンサイト組織と同様若しくは類似した組織となるはずである。このように、オーステナイト粒の形成を母相のフェライト粒の形状や結晶方位等に依存させることができれば、HAZの組織に大きな変化がなくなり、概ね母材と同じクリープ強度を示すものと考えられる。

ただし、オーステナイト粒の形成を母相のフェライト粒の形状や結晶方位等に依存させるとしても、HAZの全域を母材と同様な組織に維持させることは難しい。なぜならば、溶接時に A_{c3} 点以上かつ母材の焼ならし温度以上の温度にさらされた箇所では、母材の焼戻マルテンサイト組織と同様なオーステナイト組織が形成された後、オーステナイト粒が成長して粒径が粗大化してしまう可能性があるからである。

しかしながら、HAZ細粒部は、図1に示したように、概ねHAZの幅半分の領域を占め、おおよそ焼ならし温度より低い温度にさらされる程度であり、HAZ細粒部に相当する領域の大半を母材と同様な組織に維持することはできると考えられる。したがって、オーステナイト粒の形成を母相のフェライト粒の形状や結晶方位等に依存させ、HAZ細粒部に相当する領域の大半を母材と同様な組織に維持させた場合、HAZを溶接時の入熱により組織が大きく変化した箇所と仮定すると、HAZ幅は、従来の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の継手と比べ狭くなり、溶接継手のクリープ強度は向上するはずである。このような見かけのHAZ幅の減少は、従来のHAZ細粒部の消失若しくは減少と見ることができる。

また、オーステナイト粒の形成を母相のフェライト粒の形状や結晶方位等に依存させても、母材の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の旧オーステナイト粒界近傍では、母相のフェライト粒の形状や結晶方位等に依存せ

ず、新たにオーステナイトが形成されやすい。このため、部分的に母相のフェライト粒の形状や結晶方位等に依存しないオーステナイト粒が A_{c1} 点以上に加熱された箇所に形成されることになるが、このようなオーステナイトの量が少なく、大半が母相のフェライト粒の形状や結晶方位等に依存したオーステナイト粒とすることができれば、HAZ細粒部の減少に相当すると考えられる。

さらに、焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の変態は、加熱した際にオーステナイトに変態すると同時にオーステナイト粒の再結晶が生じ、細粒化が顕著になっているとも考えられる。この再結晶で生じたオーステナイト粒は、元の焼戻マルテンサイト組織の形状や結晶方位等に依存せずに成長する。したがって、再結晶により生じたと考えられる元の焼戻マルテンサイト組織に依存しないオーステナイト粒の生成や成長を抑制することにより、元の母相の組織に依存するオーステナイト組織を形成させることができると考えられる。

本願発明の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手は、以上の原理に基づいて作製され、溶接熱影響部における細粒部のクリープ強度が、母材のクリープ強度の90%以上となる。

具体的には、本願発明の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手を実現するためには、溶接継手に使用する焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の組成を選定することができる。たとえば、焼戻マルテンサイト系耐熱鋼にBを添加することにより、Bが粒界に偏析し、粒界エネルギーが下がるため、 A_{c1} 点以上の温度にさらされた焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の粒界から元のフェライト粒の結晶方位に依存しないオーステナイト粒の核生成や成長が抑制され、若しくは再結晶オーステナイト粒の生成や成長が抑制される。その結果、元のフェライト粒の結晶方位に依存したオーステナイト粒に変態する現象が顕著に現れる。

Bの含有量は、重量%で、0.003~0.03%が適当である。0.003%未満では粒界偏析による粒界エネルギー低下の効果が十分でなく、0.03%を超えると硼化物の過剰な形成によって靱性や加工性

が著しく損なわれる。好適には、Bの含有量は、0.004～0.02%である。

以上のBの効果を引き出すためには焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の組成を考慮する必要がある。オーステナイト粒の形成を母相のフェライト粒の形状や結晶方位等に依存させるのに有効となる焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の組成は以下に例示される。

Nの含有量は、重量%で、0.06%以下が適当である。Nは、NbやVと窒化物を形成してクリープ強度に寄与するが、0.06%を超過すると、Bとの窒化物であるBNの量が多くなるため、添加したBの効果が著しく低下し、また、溶接性も低下する。母材の旧オーステナイト粒径を大きくする場合、Nの含有量は、Bの添加量にもよるが、0.01%以下が好適である。

Cの含有量は、重量%で、0.03～0.15%が適当である。Cは、オーステナイト安定化元素であり、焼戻マルテンサイト組織を安定化させるとともに、炭化物を形成してクリープ強度に寄与する。0.03%未満の含有では炭化物の析出が少なく十分なクリープ強度が得られない。一方、0.15%を超過すると、焼戻マルテンサイト組織を形成する過程で著しく硬化してしまい加工性が低下する他、靱性も低下する。Cの含有量は、好適には、0.05～0.12%である。

Siの含有量は、重量%で、0.01～0.9%が適当である。Siは、耐酸化性の確保に重要な元素であり、製鋼工程で脱酸剤としても機能する。0.01%未満の含有では十分な耐酸化性を得ることができず、0.9%を超過すると靱性が低下する。好ましくは、Si含有量は、0.1～0.6%である。

Mnの含有量は、重量%で、0.01～1.5%が適当である。Mnは、製鋼工程で脱酸剤として機能し、脱酸剤として使用するAlの低減を図る点からも重要な添加元素である。0.01%未満では十分な脱酸機能を得られず、1.5%を超過するとクリープ強度が著しく低減する。Mnの含有量は、0.2～0.8%が好適である。

Crの含有量は、重量%で、8.0～13.0%が適当である。Crは、耐酸化性の確保に不可欠な元素である。8.0%未満の含有では十分な耐酸化性得ることができず、13.0%を超過すると、 δ フェライトの析出量が増加してクリープ強度や靱性が著しく低下する。好適には、Crの含有量は、8.0～10.5%である。

Alの含有量は、重量%で、0.0005～0.02%が適当である。Alは、脱酸剤として重要な元素であり、0.0005%以上含まれていることが必要である。0.02%を超過して含まれるとクリープ強度が著しく低下する。

MoとWの含有量は、Mo当量である($Mo + W / 2$)が、重量%で、0.1～2.0%が適当である。MoとWは、固溶強化元素であるとともに炭化物を形成してクリープ強度に寄与するが、固溶強化効果を発揮させるには少なくとも0.1%が必要である。一方、2.0%を超過すると、金属間化合物の析出が促進され、クリープ強度及び靱性が著しく低下する。好ましくは、 $Mo + W / 2$ は、0.3～1.7%である。

Vの含有量は、重量%で、0.05～0.5%が適当である。Vは、微細炭窒化物を形成してクリープ強度に寄与する。0.05%未満では炭窒化物析出が少なく十分なクリープ強度が得られない。一方、0.5%を超過すると靱性が著しく損なわれる。

Nbの含有量は、重量%で、0.01～0.2%が適当である。Nbは、Vと同様に、微細炭窒化物を形成してクリープ強度に寄与する。0.01%未満では炭窒化物析出が少なく十分なクリープ強度が得られない。一方、0.2%を超過すると靱性が著しく損なわれる。

Ta、Ti、Hf、Zrは、NbやVと同様に、微細炭窒化物を形成してクリープ強度に寄与する。Nbが添加されていない場合には、合計で0.01%以上の添加がないと十分なクリープ強度が得られない。Nbが添加されている場合には必ずしも添加する必要はないが、合計の含有量が0.2%を超過すると靱性が低下する。

Coの含有量は、重量%で、0.1～5.0%が適当である。Coは、

δ フェライトの生成を抑制し、焼戻マルテンサイト組織を形成しやすくするためには、0.1%以上の添加が必要である。ただし、5.0%を超過すると、クリープ強度が低下するばかりか、高価な元素であるため経済性が悪くなる。好適には、Coの含有量は、0.5~3.5%である。

Ni及びCuは、ともにオーステナイト安定化元素であり、 δ フェライトの生成を抑制し、靱性の向上を図るためにいずれか1種または2種を添加することができる。ただし、Niは、重量%で、0.5%を超えて、Cuは1.7%を超えて添加すると、クリープ強度が著しく低下する。

P、S、O、Mg、Ca、Y及び希土類元素は、いずれも不可避免の不純物であり、その含有量は低ければ低いほど好ましい。含有量は、重量%で、P:0.03%、S:0.01%、O:0.02%、Mg:0.01%、Ca:0.01%、Y及び希土類元素:0.01%を超過すると、クリープ延性が低下する。

本願発明の焼戻マルテンサイト系鋼の溶接継手における焼戻マルテンサイト系鋼では、以上の元素は、各所定量において1種又は2種以上が含有されるようにし、残部をFe及び不可避免の不純物とすることができる。なお、不可避免の不純物には、Sn、As、Sb、Se等も挙げられ、これらの元素は粒界偏析しやすい。また、製造工程中にクリープ時にボイド形成を助長しやすい成分が混入する可能性がある。このような不純物元素は極力低減させるのが好ましい。

本願発明により、クリープ強度が著しく低下するHAZ細粒部が十分に抑制された溶接継手の実現される。発電用ボイラ・タービン、原子力発電設備、化学工業等の分野で使用する耐熱耐圧溶接継手部材の信頼性が向上し、また、高温で長時間の使用が可能になり、各種プラントの長寿命化、製造コスト及びランニングコストの低下に加え、さらに高効率な設備の実現も可能となる。

以下実施例を示し、本願発明の焼戻マルテンサイト系鋼の溶接継手に

ついてさらに詳しく説明する。

実 施 例

表 1

	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V	Nb	Co
P1	0.079	0.30	0.48	<0.001	<0.001	8.77	2.93	<0.01	0.18	0.046	2.91
P2	0.074	0.30	0.48	<0.001	0.001	8.93	3.13	<0.01	0.18	0.046	2.92
T1	0.078	0.30	0.50	0.002	0.002	9.27	1.01	0.98	0.21	0.047	1.54
T2	0.078	0.31	0.50	0.002	0.002	9.28	1.61	0.72	0.20	0.030	2.01
T3	0.079	0.30	0.50	0.002	0.002	9.27	2.01	0.49	0.21	0.048	3.03
S1B	0.12	0.28	0.61	0.018	0.001	10.05	2.05	0.36	0.21	0.06	-
S2	0.09	0.16	0.47	0.010	0.001	8.72	1.87	0.45	0.21	0.06	-
	N	B	Sol.Al	その他			形状	熱処理			
P1	0.0017	0.0047	<0.001	O:0.002 Ni<0.01			板	1080℃-1h AC→800℃-1h AC			
P2	0.0014	0.0090	0.001	O:0.002 Ni<0.01			板	1080℃-1h AC→800℃-1h AC			
T1	0.0017	0.0130	0.002				管	1150℃-1h AC→800℃-1h AC			
T2	0.0075	0.0130	0.002	Ta:0.04 Ni:0.2 Cu:0.05			管	1080℃-1h AC→800℃-1h AC			
T3	0.0029	0.0095	0.002				管	1150℃-1h AC→790℃-1h AC			
S1B	0.059	0.003	0.017	Ni:0.3 Cu:0.97			板材	1050℃-1.6h AC→770℃-3h AC			
S2	0.050	0.002	-				板材	1070℃-h AC→780℃-1h AC			

Mg<0.01%, Ca<0.01%, Y 及び希土類元素<0.01%

表 1 は、溶接継手の作製及び H A Z の組織確認試験に使用した素材の組成、形状及び熱処理を示している。P 1、P 2 材及び T 1～T 3 材は、180kg のインゴットを真空溶解炉を用いて作製した。P 1、P 2 材は、熱間鍛造により 30mm 厚の板に成形し、表 1 に示したとおりの熱処理を施した。T 1～T 3 材は、熱間押し出しにより外径 84mm－肉厚 12.5mm の鋼管に成形し、表 1 に示したとおりの熱処理を施した。S 1 B は、A S M E P 1 2 2 材であり、熱処理は表 1 に示したとおりである。S 2 は、従来材である A S M E P 9 2 材の市販同等材であり、熱処理は表 1 に示したとおりである。

P 1、P 2 材、T 1～T 3 材、S 1 B 材、S 2 材について、同じものを継いで溶接継手を作製した。溶接継手の作製条件は、いずれもガス・

タングステン・アーク溶接法にしたがい、電圧 10 ～ 15 V、電流 100 ～ 200 A、Ar シールドガス、溶接後熱処理 740℃ - 4 h とした。溶接材料は、P 1、P 2 材、T 1 ～ T 3 材の継手には AWS E R N i C r - 3 材を使用し、S 1 B 材、S 2 材の継手には共金系の溶接材を使用した。これら溶接継手の H A Z 細粒部が、母材の焼戻マルテンサイト組織におけるフェライト粒の形状や結晶方位に依存している領域を測定した。この測定において、H A Z 細粒部を、図 1 に示したように、H A Z を溶接金属から母材側にかけて 2 分割した母材側の部分とした。H A Z 幅は、マイクロビッカース硬度計を用いた測定により、母材硬さと比較して熱影響により軟化した箇所から溶金までの長さとした。軟化が不鮮明なものについては、光学顕微鏡観察の際にエッチングし、母材より強く曇りを呈した領域の幅を目視にて測定した。具体的には、溶接継手の H A Z において断面を切り出し、鏡面研磨を行った後、エッチングして光学顕微鏡により母材の焼戻マルテンサイト組織のフェライト粒の形状や結晶方位に依存している領域の面積を測定した。

表 2

溶接継手の母材		母材組織に依存した組織の面積比
本願発明	P1	85%
	P2	85%
	T1	90%
	T2	75%
	T3	85%
従来	S1B	0%
	S2	0%

表 2 に、溶接継手の H A Z 細粒部における母材の組織のフェライト粒の形状や結晶方位に依存している領域の面積比を示した。P 1、P 2 材

及びT 1～T 3材では、面積比は75%以上に及ぶ。このことから、HAZ細粒部の組織の大半が、母材と同程度の旧オーステナイト粒径を有し、従来の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼のような微細な旧オーステナイト粒によるHAZ細粒部ではないことが理解される。一方、従来材であるS 1 B材とS 2材のHAZ細粒部は、全て微細な旧オーステナイト粒によって占められていた。

なお、母材の焼戻マルテンサイト組織のフェライト粒の形状や結晶方位に依存している領域の測定においては、隣接する同じ結晶方位を有する領域であるならばエッチングの濃淡や模様等が同じようになること、HAZ細粒部のさらされる温度と時間を考慮すると、再結晶により成長したオーステナイト粒の大きさは比較的小さいこと、また、再結晶によるオーステナイト粒以外の領域は元のフェライト粒の方位等に依存して変態した領域であるということを考慮した。

そして、P 1、P 2材、T 1～T 3材の溶接継手についてクリープ試験を行った。クリープ試験は、温度650℃、付加応力は100、110、120、130MPaとした。100MPaでは溶金界面で破断し、110MPa以上では、いずれの溶接継手においても母材で破断し、HAZ細粒部の優れたクリープ強度が確認された。一方、従来の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼のS 1 B材、S 2材の溶接継手についてのクリープ試験の結果（温度650℃、付加応力110、90MPa）、いずれもHAZ細粒部で破断し、HAZ細粒部が母材よりクリープ強度が低いことが確認された。

なお、650℃における110MPaのクリープ破断時間は、P 2材の溶接継手で1930時間であり、S 1 B材の母材は1300時間、S 1 B材の溶接継手は950時間であった。P 2材の溶接継手は優れたクリープ強度を示した。

図2に、P 2材とP 2材の溶接継手の650℃でのクリープ試験における応力と破断時間の関係を示す。

図2において、P 2材の溶接継手のクリープ強度は、P 2材のクリー

ブ強度の90%に相当する点線より上にあり、明らかに母材のクリープ強度の90%以上であることが確認される。同様に、本願発明の溶接継手の650℃でのクリープ強度は、母材のクリープ強度の90%以上であった。

一方、S1B材及びS2材の溶接継手の650℃でのクリープ強度は、いずれも90MPa以下の低応力では、どちらも母材のクリープ強度の90%未満であった。

以上の結果より、本願発明の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手は、HAZ細粒部において母材の焼戻マルテンサイト組織におけるフェライト粒の形状や結晶方位に依存している領域の面積比が大きく、HAZ細粒部のクリープ強度が母材のクリープ強度の90%以上であることが確認された。

次に、P2材、T2材、S1B材及びS2材から10mm×10mm×20mm程度の小片を切り出し、溶接時にHAZ細粒部が形成される箇所がさらされるような温度環境である950℃に1h保持した後、空冷し、次いで溶接後熱処理（740℃－4h後、空冷）を施した。このような熱処理を施し、母材の焼戻マルテンサイト組織におけるフェライト粒の形状や結晶方位に依存している領域の面積比を測定することにより、母材組織に依存している組織の安定性を評価することができる。通常、HAZの組織が形成される熱履歴とは、昇温速度が数十～100K/秒でピーク温度に達し、ピーク温度に数秒程度以下の極めて短い時間の保持若しくは保持なしの過程を経た後、降温速度が数十K/秒程度で100～300℃程度に戻るような熱履歴である。このことから、上記した950℃－1hの熱処理により形成される組織は、実際の溶接時にさらされる条件よりも保持時間が長いため、母材組織に依存しない組織が多くなると考えられる。なお、950℃－1hの熱処理の昇温速度は20℃/分とした。また、いずれの試料のA_{c3}点も950℃以下である。

表 3

溶接継手の母材		母材組織に依存した組織の面積比
本願発明	P2	60%
	T2	60%
従来	S1B	0%
	S2	0%

表3に、950℃－1hの熱処理を施した各試料について、母材組織に依存している組織の面積比を示した。S1B材とS2材は母材組織に依存している組織はまったくなく、一方、P2材とT2材は母材組織に依存している組織は60%に及んでおり、溶接継手のHAZ細粒部の結果と同様な結果となった。

もちろん、本願発明は、以上の実施例に限定されることはなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

産業上の利用可能性

以上で詳しく説明したとおり、本願発明によって、クリープ強度が著しく低下するHAZ細粒部が抑制された焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手の実現される。

請求の範囲

1. 焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼の溶接熱影響部における細粒部のクリープ強度が、母材のクリープ強度の90%以上であることを特徴とする焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手。
2. 焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼が、重量%で、B : 0.003~0.03%を含有する請求項1記載の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手。
3. 焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼が、重量%で、C : 0.03~0.15%、Si : 0.01~0.9%、Mn : 0.01~1.5%、Cr : 8.0~13.0%、Al : 0.0005~0.02%、Mo+W/2 : 0.1~2.0%、V : 0.05~0.5%、N : 0.06%以下、Nb : 0.01~0.2%、(Ta+Ti+Hf+Zr) : 0.01~0.2%の内のいずれか1種又は2種以上を含有し、残部がFe及び不可避免的不純物である請求項2記載の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手。
4. 焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼が、さらに、重量%で、Co : 0.1~5.0%、Ni : 0.5%以下、Cu : 1.7%以下の内のいずれか1種又は2種以上を含有する請求項3記載の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手。
5. 焼戻マルテンサイト組織を有する耐熱鋼が、さらにまた、重量%で、P : 0.03%以下、S : 0.01%以下、O : 0.02%以下、Mg : 0.01%以下、Ca : 0.01%以下、Y及び希土類元素 : 合計で0.01%以下の内のいずれか1種又は2種以上を含有する請求項4記載の焼戻マルテンサイト系耐熱鋼の溶接継手。

図 1

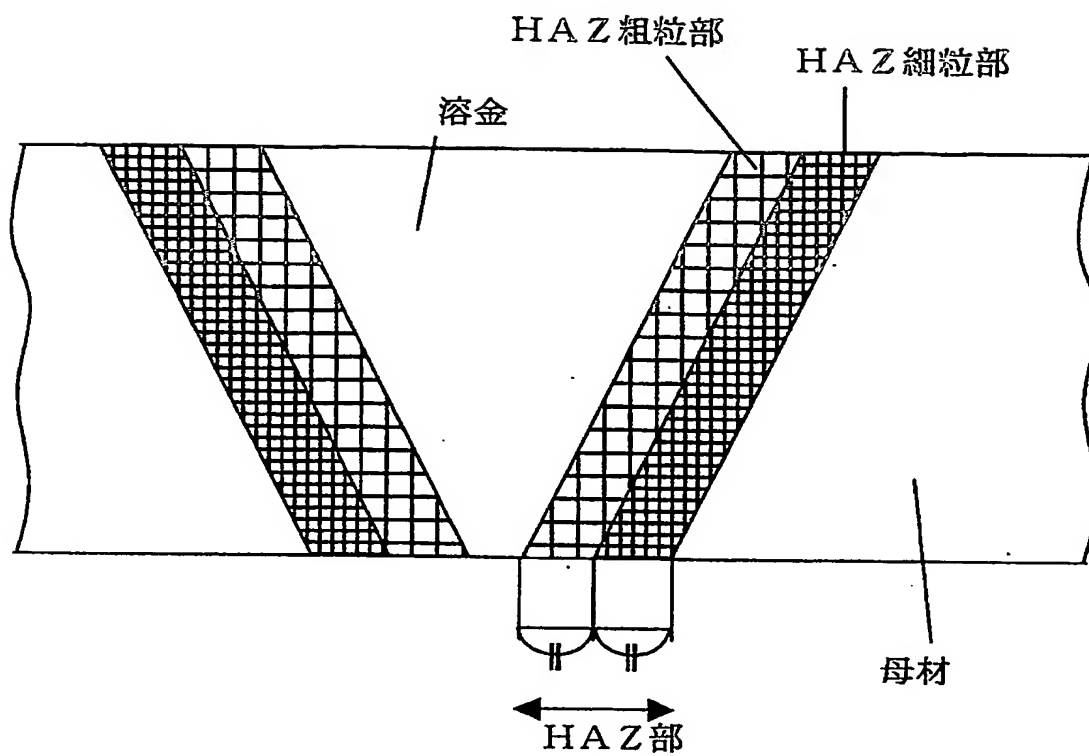
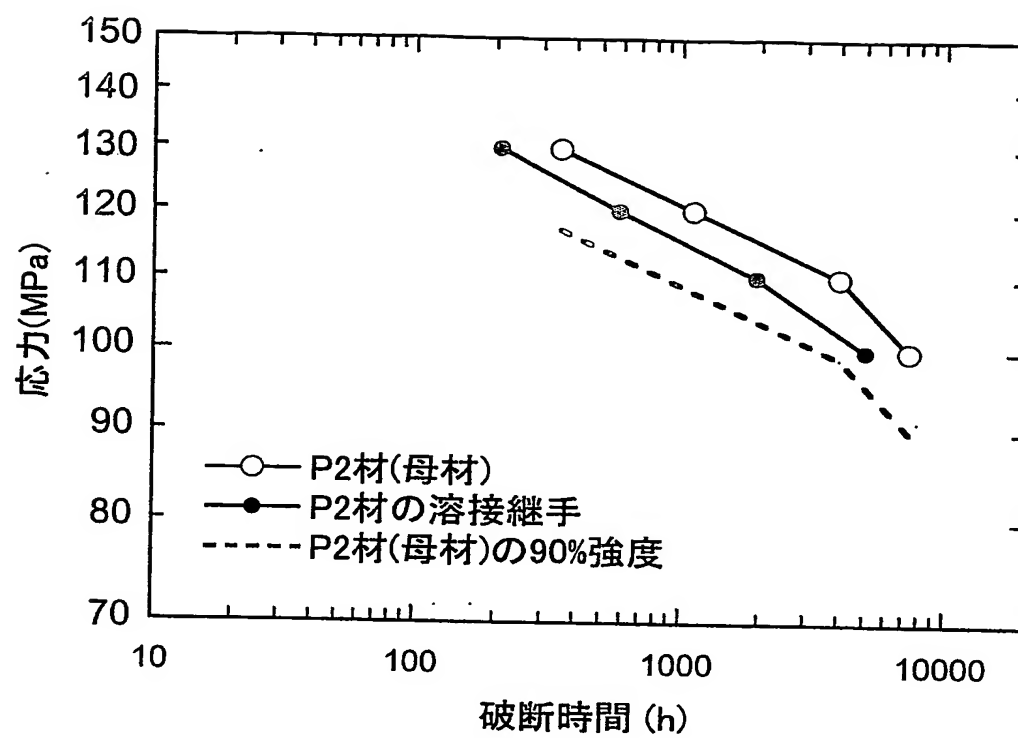


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, C22C38/32, C22C38/54, B23K9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00-60, B23K9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-192761 A (Nippon Steel Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Par. Nos. [0051], [0052], [0061], [0062], [0065] (Family: none)	1-5
A	JP 2002-69588 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), (Family: none)	1-5
A	JP 2001-279391 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 July, 2004 (06.07.04)

Date of mailing of the international search report
27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00, C22C38/32, C22C38/54, B23K9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00-60, B23K9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-192761 A (新日本製鐵株式会社) 2001. 07. 17, 0051, 0052, 0061, 0062, 0065 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 2002-69588 A (住友金属工業株式会社) 2002. 03. 08 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 2001-279391 A (住友金属工業株式会社) 2001. 10. 10 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 2004

国際調査報告の発送日

27. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 陽一

4 K

9731

電話番号 03-3581-1101 内線 3435